

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201704044

不同 Mg/Si 比对含 Zn 的 Al-Mg-Si 合金再结晶组织及性能的影响

高冠军, 李家栋, 李 勇, 王昭东, 贺 晨, 邸洪双, 许光明

(轧制技术及连轧自动化国家重点实验室(东北大学), 沈阳 110819)

摘 要: 为改善 Al-Mg-Si 系合金汽车板综合性能, 通过浇铸法制备出 3 组合金成分铸锭, 并经过均匀化、热轧、中间退火、冷轧, 获得 1 mm 厚的合金板材。合金板材经 560 °C 固溶 30 min 后, 立即在 100 °C 条件下预时效 8 h, 室温停放 14 天, 模拟铝板转运存储过程, 并拉伸变形 2%, 再在 185 °C 下进行 20 min 烘烤处理, 实现烘烤硬化。采用金相显微镜、装备电子背散射衍射的扫描电镜对合金进行显微组织观察及织构分析, 通过万能电子试验机进行力学性能测定, 研究不同 Mg/Si 比和高 Zn 元素对合金再结晶组织及织构、烘烤硬化性以及腐蚀敏感性的影响。结果表明, Mg/Si 比相等合金再结晶组织更加均匀细小, 平均晶粒尺寸 190 μm , 存在相对较少的 Cube 织构 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 和较多的 P 型织构 $\{011\} \langle 122 \rangle$; 高 Mg 合金、高 Si 合金局部晶粒粗大, Cube 织构 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 较多, P 型织构 $\{011\} \langle 122 \rangle$ 较少; 预时效后, Mg/Si 比相等合金强度较高, 且烘烤硬化性优异, 烤漆硬化增量达到 107 MPa; 烤漆后, 更多的 Zn 原子扩散到晶界上, 强化晶界微电流反应, 欠时效态 Mg/Si 比相等合金较高 Mg 合金、高 Si 合金抗腐蚀敏感性降低, 被腐蚀深度为 121 μm 。

关键词: Al-Mg-Si-Zn 合金; Mg/Si 比; 再结晶组织及织构; 烘烤硬化性; 腐蚀敏感性

中图分类号: TG146.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2017)11-0041-05

Influence of different Mg/Si ratio on recrystallized structure and mechanical properties of Al-Mg-Si alloy containing Zn

GAO Guanjun, LI Jiadong, LI Yong, WANG Zhaodong, HE Chen, DI Hongshuang, XU Guangming

(The State Key Laboratory of Rolling and Automation(Northeastern University), Shenyang 110819, China)

Abstract: In order to improve overall performance of automotive sheet of Al-Mg-Si series alloy, three groups of alloy ingots were prepared by casting method, then, 1 mm thick alloy sheets were achieved through homogenization, hot rolling, intermediate annealing, cold rolling. After solution treatment at 560 °C for 30 mins, immediately pre-aging at 100 °C for 8 h, and then stored at room temperature for 14 days to simulate the process of transportation and storage. Finally, the alloy sheets baked hardening at 185 °C for 20 mins after 2% deformation. The microscopic structure of alloy was observed by metallographic microscope; its texture was analyzed by scanning electron microscope equipped with electron back scattering diffraction, and the mechanical property was tested by electronic universal testing machine. The effect of different Mg/Si ratio and high Zn content on recrystallized structure and texture, bake hardenability and corrosion sensibility were studied. The results indicated that the recrystallized structure of alloy with equal Mg/Si ratio was smaller and more uniform. The average size of grains was 190 μm . The cube orientation $\{001\} \langle 100 \rangle$ was smaller, while the P orientation $\{011\} \langle 122 \rangle$ was larger. Whereas the local grains of alloys with high Mg content and high Si content were coarse, the cube component $\{001\} \langle 100 \rangle$ was larger and the P component $\{011\} \langle 122 \rangle$ was smaller. The strength of alloy with equal Mg/Si ratio was higher, accompanied by good bake hardenability after pre-aging. The paint-bake hardening increment was 107 MPa. After bake hardening, more Zn atoms were diffused into grain boundary, enhancing the response of micro-current. The resistance of corrosion sensibility was poorer than that of high Mg content and high Si content alloy. The depth of corrosion was 121 μm .

Keywords: Al-Mg-Si-Zn alloy; Mg/Si ratio; recrystallized structure and texture; bake hardenability; corrosion sensibility

收稿日期: 2017-04-10

基金项目: 重点基础材料技术提升与产业化重点专项(2016YFB0300605)

作者简介: 高冠军(1989—), 男, 博士研究生

通信作者: 李 勇, liyong.neu@163.com

随着世界范围内汽车保有量不断提高, 低排放、低油耗已成为节约型社会长期发展所不可或缺的需要, 汽车轻量化是实现这一目标的关键技术。铝合金凭借其质轻、耐蚀、比强度高、易加工、表面美观等

诸多优点,已成为汽车轻量化的首选材料^[1-4].

铝合金汽车车身覆盖板目前主要采用 Al-Mg-Si 系合金,Zn 元素是常用添加元素之一. Zn 作为合金循环回收过程中可再利用元素,能够大幅加快合金时效响应速度,提高烘烤硬化性. Saito 等^[5-6]研究指出,Zn 的加入并没有改变 Al-Mg-Si 系合金时效 SSSS→GP 区→β″→β′→β 析出顺序,Zn 原子只是固溶于基体或析出相中,提高合金强度. 不仅其他外加元素对合金产生影响,改变主元素 Mg、Si 含量也会使合金组织性能发生变化. 桑益等^[7]研究表明,减小 Mg/Si 比值,晶界和晶粒内未溶的过剩 Si 单质增多,并在一定程度上提高合金时效响应速度. Tao 等^[8]研究表明不同 Mg/Si 比对合金自然时效恶化效应具有一定影响,合金经固溶处理并室温放置两周后,再进行人工时效,发现不同 Mg/Si 比对欠时效态合金强度影响不大,而对峰时效强度影响显著. 目前,对于含 Zn 量较高的 Al-Mg-Si 合金来说,合金中 Mg/Si 比优化问题还没解决,不同 Mg/Si 比对再结晶组织和性能的影响尚不明确.

本文改变 Al-Mg-Si 系合金中 Mg/Si 比,并同时添加高含量的 Zn 元素,对比研究不同 Mg/Si 比对合金再结晶组织及织构、烘烤硬化性和抗腐蚀敏感性的影响规律.

1 试 验

实验合金采用水冷铜模进行浇铸,成分见表 1. 3 组合金 Mg/Si 比分别为 1:1、2:1 和 1:2,Mg 和 Si 元素总量为 1.5%,Zn 元素含量约为 1.0%. 浇铸铸锭进行 470 ℃×5 h 和 540 ℃×20 h 双级均匀化,并铣削处理. 随后,铸锭热轧至 5 mm 厚后,中间退火 410 ℃×1.5 h,最终再冷轧至 1 mm 厚. 热轧开轧温度为 460 ℃,终轧温度控制在 350 ℃以下,见表 1.

表 1 实验合金化学成分

Tab.1 Chemical compositions of experimental alloy %

合金	Si	Mg	Fe	Zn	Al
A	0.755	0.745	0.129	1.041	余量
B	0.517	1.092	0.126	1.063	余量
C	1.025	0.506	0.128	1.030	余量

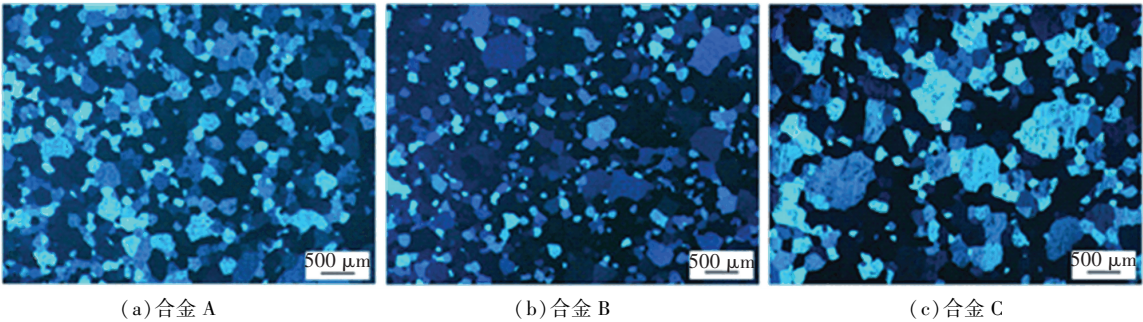


图 1 不同 Mg/Si 比合金再结晶金相组织

Fig.1 Recrystallized metallographic structure of alloys with different Mg/Si ratio

合金板固溶温度为 560 ℃,时间 30 min,使可溶相充分回溶. 快速风冷后,立即进行 100℃×8 h 的预时效处理. 空冷至室温后,停放 14 天模拟铝板转运存储过程(T4P 态). 将 T4P 态合金板进行 2%拉伸变形,并在 185 ℃条件下烘烤处理 20 min,实现快速时效响应.

拉伸试样根据 GB/T228.1—2010 标准制样,拉伸试验在型号为 INSTRON 4206 型万能电子试验机上进行. 采用 Imager. M2m 型蔡司金相显微镜进行再结晶和腐蚀组织金相观察,其中合金再结晶组织观察前先经过电解抛光和阳极覆膜处理. 通过安装在 ZEISS ULTRA 55 型扫描电镜上的电子背散射衍射(EBSD)系统对试样进行微观取向分析,并计算得到其取向分布函数(ODF).

2 结果与分析

2.1 不同 Mg/Si 比对合金再结晶组织及织构的影响

合金中再结晶晶粒越细小,细晶强化效果越显著,这样合金具有高强度的同时,其塑性也表现良好. 因此,在实际工业生产中总是设法获得细小而均匀的再结晶组织,从而提高合金的综合力学性能^[9]. T4P 态实验合金经过电解抛光和阳极覆膜处理后,通过偏光显微镜对其显微组织进行观察,3 组实验合金显微组织见图 1. 通过观察可发现,经过 560 ℃×30 min 固溶处理后,合金已充分再结晶,再结晶晶粒呈等轴状. 合金 A 和合金 B 的平均晶粒尺寸为 190 μm 和 198 μm,而合金 C 的平均再结晶晶粒尺寸较大,为 251 μm. 已有研究表明^[10],在铝合金固溶处理过程中,再结晶过程比可溶相颗粒回溶基体过程优先完成,所以,合金进行再结晶时,还没回溶可溶相粒子在一定程度上起到了形核质点的作用,即再结晶晶粒优先在这些粒子周围形核. 由于可溶相颗粒尺寸越小,颗粒数目越多,非自发形核的机会增大,且细小的可溶相颗粒能有效阻碍晶界迁移,抑制再结晶晶粒进一步长大,降低再结晶晶粒的生长速度. 而随着合金中 Si 含量增加,这些可溶相颗粒尺寸增大,分布均匀性变差^[11]. 故较高 Si 含量合金 C 再结晶晶粒尺寸大于其他合金.

铝合金再结晶的形核机制主要为立方形核、原晶界形核、剪切带形核和粒子周围的形变区激发形核 (PSN)^[12-13]. 而对于 Al-Mg-Si 系合金的再结晶组织, 一般是由立方带形核晶粒和 PSN 形核晶粒相互作用决定的. 通过调节合金元素配比, 使弥散相合理分布, 从而有效控制合金的再结晶组织. 图 2、图 3 分别为不同 Mg/Si 比合金 TD 面再结晶组织 IPF 图 (inverse pole figure, 标准反极图) 和 ODF 图. 由图可知, 合金 A 中 Cube 织构 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 体积分数明显少于合金 B 和合金 C, 其织构取向密度也相对较低, Cube 织构 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 体积分数约为 5.72%, 但 P 型织构 $\{011\} \langle 122 \rangle$ 体积分数较大. 合金 B 和合金 C 织构类型体积分数相似, 均为较高含量的 Cube 织构 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 和较低含量的 P 型织构 $\{011\} \langle 122 \rangle$. 值得一提的是, 合金 B 和合金 C 中 Goss 织构 $\{011\} \langle 100 \rangle$ 体积分数均较高, 分别达到 13.7% 和 19.5%. 统计主要织构组分类型及体积分数见表 2.

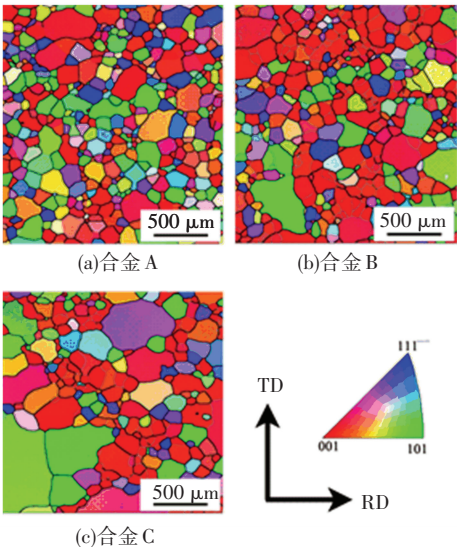


图 2 不同 Mg/Si 比合金再结晶组织 IPF
Fig.2 IPF images of recrystallization texture of alloys with different Mg/Si ratio

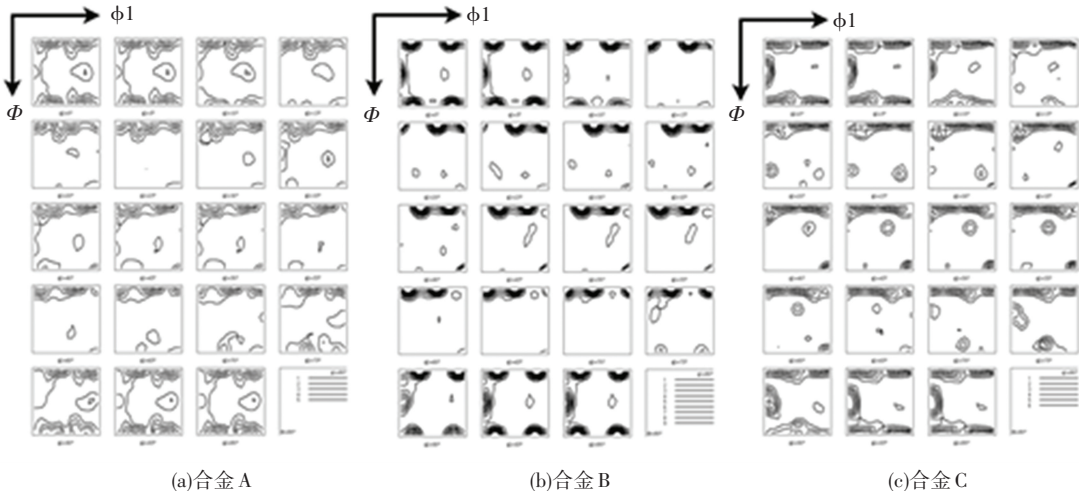


图 3 不同 Mg/Si 比合金再结晶组织 ODF

Fig.3 ODF images of recrystallization texture of the alloys with different Mg/Si ratio

表 2 不同 Mg/Si 比合金再结晶组织体积分数				
Tab.2 Volume fraction of recrystallization texture of alloys with different Mg/Si ratio %				
合金	TD 面再结晶组织组成及体积分数			
	Cube $\{001\} \langle 100 \rangle$	Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$	P $\{011\} \langle 122 \rangle$	Brass $\{011\} \langle 211 \rangle$
合金 A	5.72	4.01	9.71	1.07
合金 B	9.82	13.70	3.11	1.49
合金 C	8.28	19.50	4.58	0.04

再结晶过程中, 合金 A 基体上存在的大量均匀弥散第二相颗粒能够为再结晶提供形核质点, 并通过粒子激发形核促进再结晶, 产生一定数量的 P 型织构 $\{011\} \langle 122 \rangle$ ^[12]. 而高 Mg 含量的合金 B 和高 Si 含量的合金 C, 均由于某一元素含量欠缺, 导致其第二相颗粒数量少于合金 A, 其 PSN 形核作用减

弱, 故 P 型织构 $\{011\} \langle 122 \rangle$ 体积分数较低. 同时, 合金 B 和合金 C 冷轧板中存在大量 Cube 带, 合金再结晶时, 在 Cube 带上的形核晶粒均为 Cube 织构 $\{001\} \langle 100 \rangle$, 所以其 Cube 织构 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 较合金 A 相对较高. 最后, 合金 B 和合金 C 中的高体积分数 Goss 织构 $\{011\} \langle 100 \rangle$ 则可能是由于某些晶粒局部偏聚而造成的.

2.2 不同 Mg/Si 比对合金烘烤硬化性的影响

预时效处理后的合金经过拉伸变形, 再在 185 ℃ 条件下进行 20 min 的烤漆处理, 合金板材强度迅速增加, 达到汽车板抗凹性需求. 变形和烘烤处理使得合金强度增加, 其强度增加值称为烤漆硬化增量^[14]. 图 4 为不同 Mg/Si 比合金预时效处理后和烤漆硬化后平行于轧制方向的应力应变曲线图. 由图可知, 3 组合金预时效处理后屈服强度 ($R_{p0.2}$)

分别为 138 MPa、132 MPa 和 104 MPa,其中合金 A 与合金 B 强度较高. 一方面,合金再结晶晶粒细小均匀,小晶粒的应力集中小,需要在较大的外加应力下才能使相邻晶粒发生塑性变形,细晶强化效果明

显;另一方面,恰当的 Mg/Si 比使合金在预时效过程中产生大量与基体共格的 GP 区,也就是 Mg-Si 原子团簇,这些原子团簇可有效阻碍位错运动,增大合金变形抗力,从而强度提高.

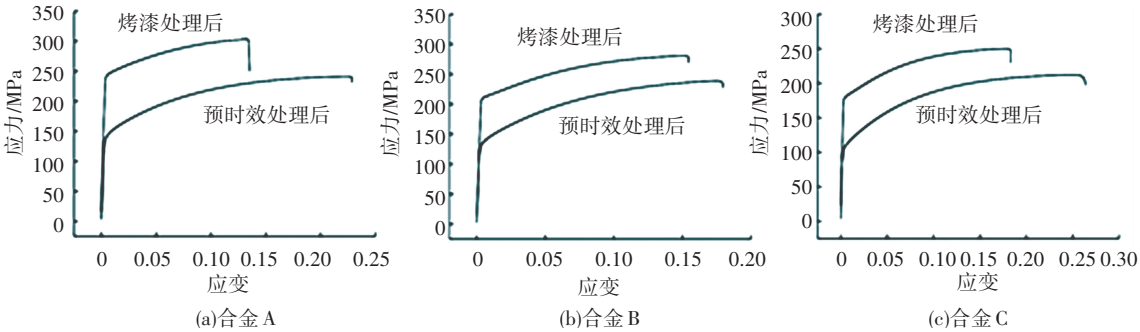


图 4 不同 Mg/Si 比合金预时效和烤漆处理后应力应变曲线

Fig.4 Stress-strain curves of alloys with different Mg/Si ratio after pre-aging and baking treatment

图 5 为 3 组合金烤漆硬化增量图,其增量分别为 107 MPa、78 MPa 和 76 MPa. 由于合金在烘烤硬化过程中,溶质原子继续扩散,预时效时形成的 Mg-Si 原子团簇可作为强化相形核核心. 随着烤漆处理的进行,原子团簇生长,并沿一维方向迅速长大,实现快速时效响应^[15-16]. 预时效时,合金 A 与合金 B 形成较多原子团簇,强化相形核核心数量明显高于合金 C;且合金 A 由于其合理的 Mg/Si 原子配比,使得原子团簇在长大的过程中,可得到有效的溶质原子补充,烤漆处理后获得更多的强化相,故其烤漆硬化增量较高.

2.3 不同 Mg/Si 比对合金腐蚀敏感性的影响

汽车板尤其是车身外板要求合金板材具有一定的抗腐蚀性能,本研究中腐蚀试验按照英标 BS11846B 进行. 烤漆处理的 3 组合金(欠时效态)经

腐蚀后金相见图 6. 从图中可观察到,欠时效态时,其它两组合金表现出的抗腐蚀性能要优于合金 A,其被腐蚀深度为 121 μm,而合金 B 和合金 C 腐蚀深度分别为 74 μm 和 64 μm.

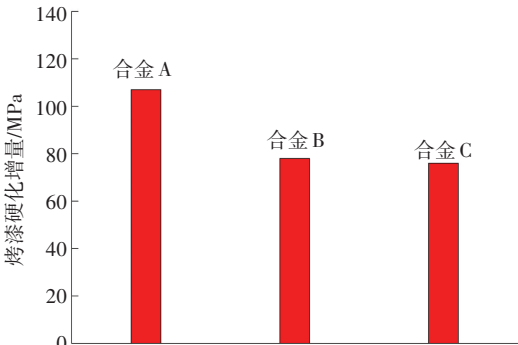


图 5 不同 Mg/Si 比合金烤漆硬化增量

Fig.5 Bake hardening increment of the alloys with different Mg/Si ratio

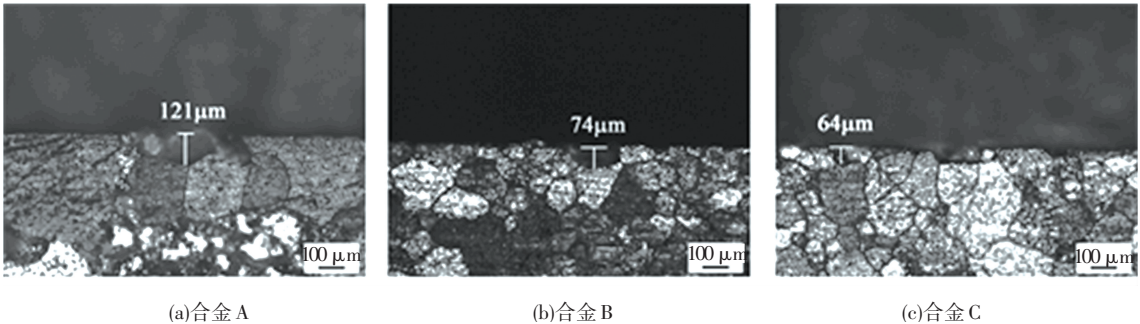


图 6 不同 Mg/Si 比合金欠时效态腐蚀深度

Fig.6 Corrosion depth of alloys in under-aged state with different Mg/Si ratio

3 组合金腐蚀类型均属于晶间腐蚀,而晶间腐蚀主要是由晶界上微电流反应导致的^[5,17]. 在合金欠时效态,基体中的析出主要由 Mg、Si 原子组成,由于 3 组合金中均含有 1.0% Zn 元素,在形成析出相过程中,若缺乏其它溶质原子补充,Zn 原子可扩散

到析出中,替换其它溶质原子. 合金 A 合理 Mg/Si 比,导致更少的 Zn 原子补充,取代其他原子形成析出,而更多的 Zn 原子聚集到晶界上,强化晶界上微电流反应,从而降低其抗腐蚀敏感性.

3 结 论

1) 大量形核质点使 Mg/Si 比相等合金再结晶组织更加均匀细小, 且 PSN 形核机制导致高体积分数的 P 型结构 $\{011\} \langle 122 \rangle$ 产生; 高 Mg 合金、高 Si 合金形核质点较少, 部分再结晶晶粒粗大, PSN 形核作用减弱, 使 Cube 结构 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 体积分率较高, P 型结构 $\{011\} \langle 122 \rangle$ 含量相对较低。

2) 预时效处理后, 均匀细小晶粒以及 GP 区的形成使 Mg/Si 比相等合金和高 Mg 合金屈服强度高, 高 Si 合金; Mg/Si 比相等合金由于合理 Mg/Si 配比, 烤漆时团簇长大得到有效的原子补充, 所以其同时具有优异的烘烤硬化性。

3) 欠时效时, Mg/Si 比相等合金中更多的 Zn 原子扩散到晶界上, 强化晶界微电流反应, 相比于高 Mg 合金和高 Si 合金, 其抗腐蚀敏感性降低。

参考文献

- [1] YANG W C, HUANG L P, ZHANG R R, et al. Electron microscopy studies of the age-hardening behaviors in 6005A alloy and microstructural characterizations of precipitates [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2012, 514(3): 220-233. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.11.074.
- [2] KASTENSSON Å. Developing lightweight concepts in the automotive industry: taking on the environmental challenge with the SÄNÄTT project [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 66(66): 337-346. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.11.007.
- [3] LI Yong, WANG Zhaodong, MA Mingtu, et al. Air cushion furnace technology for heat treatment of high quality aluminum alloy auto body sheet [J]. *Engineering*, 2014, 12(5): 73-80. DOI: 10.15302/J-ENGI-2014016.
- [4] LAY M D H, ZUROB H S, HUTCHINSON C R, et al. Vacancy behavior and solute cluster growth during natural aging of an Al-Mg-Si alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43(12): 4507-4513. DOI: 10.1007/s11661-012-1257-7.
- [5] SAITO T, WENNER S, OSMUNDSEN E, et al. The effect of Zn on precipitation in Al-Mg-Si alloys [J]. *Philosophical Magazine*, 2014, 94(21): 2410-2425. DOI: 10.1080/14786435.2014.913819.
- [6] SAITO T, EHLERS F J H, LEFEBVRE W, et al. HAADF-STEM and DFT investigations of the Zn-containing β'' phase in Al-Mg-Si alloys [J]. *Acta Materialia*, 2014, 78(78): 245-253. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.06.055.
- [7] 桑益, 陈江华, 刘春辉, 等. Mg/Si 含量比值对 Al-Mg-Si 合金析出行为的影响 [J]. *电子显微学报*, 2012, 31(5): 384-390. SANG Yi, CHEN Jianghua, LIU Chunhui, et al. A comparison study of precipitation behaviors in three Al-Mg-Si alloys with different Mg/Si composition ratios [J]. *Journal of Chinese Electron Mi-*

croscopy Society, 2012, 31(5): 384-390.

- [8] TAO G H, LIU C H, CHEN J H, et al. The influence of Mg/Si ratio on the negative natural aging effect in Al-Mg-Si-Cu alloys [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2015, 642(3): 241-248. DOI: 10.1016/j.msea.2015.06.090.
- [9] 孟繁平. Al-5Ti-1B 和 Ce 对 5182 铝合金组织和性能的影响 [J]. *轻合金加工技术*, 2015, 43(6): 13-16. DOI: 10.13979/j.1007-7235.2015.06.004. MENG Fanping. Effects of Al-5Ti-1B and Ce on microstructure and mechanical properties of 5182 aluminum alloy [J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 2015, 43(6): 13-16. DOI: 10.13979/j.1007-7235.2015.06.004.
- [10] 李勇, 安小雪, 王昭东, 等. 6016 铝合金汽车板的气垫炉式固溶工艺 (英文) [J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(1): 144-151. LI Yong, AN Xiaoxue, WANG Zhaodong, et al. Solid solution treatment process like in air-cushion furnace of 6016 aluminum alloy auto body sheet [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(1): 144-151.
- [11] 郭学锋, 杨文朋, 宋佩维. Si 对往复式挤压 Mg-Al-Si 再结晶组织和力学性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2011, 32(8): 54-59. GUO Xuefeng, YANG Wenpeng, SONG Peiwei. Effects of Si on recrystallized microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Si alloys processed by reciprocating extrusion [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2011, 32(8): 54-59.
- [12] ENGLER O, HIRSCH J. Texture control by thermo mechanical processing of AA6xxx Al-Mg-Si sheet alloys for automotive applications—a review [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2002, 336(1-2): 249-262. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01968-2.
- [13] WANG X, GUO M, CHAPUIS A, et al. Effect of solution time on microstructure, texture and mechanical properties of Al-Mg-Si-Cu alloys [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2015, 644: 137-151. DOI: 10.1016/j.msea.2015.07.059.
- [14] YUCEL B. Pre-straining to improve the bake hardening response of a twin-roll cast Al-Mg-Si alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52(3): 169-173. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.10.001.
- [15] CHEN J H, COSTAN E, HUIS M A V, et al. Atomic pillar-based nanoprecipitates strengthen AlMgSi alloys [J]. *Science*, 2006, 312(5772): 416-9. DOI: 10.1126/science.1124199.
- [16] 高冠军, 李家栋, 李勇, 等. 拉伸变形对 AA6016 铝合金汽车外板再结晶组织及性能的影响 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2017, 49(5): 154-158. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201611133. GAO Guanjin, LI Jiadong, LI Yong, et al. Influence of tensile deformation on recrystallization and mechanical properties of AA6016 aluminium alloy used for automotive body outer sheet [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2017, 49(5): 154-158. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201611133.
- [17] DING X P, CUI H, ZHANG J X, et al. The effect of Zn on the age hardening response in an Al-Mg-Si alloy [J]. *Materials & Design*, 2015, 65: 1229-1235. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.09.086.

(编辑 苗秀芝)